



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 23 245 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 195 23 245.3
⑳ Anmeldetag: 27. 6. 95
㉑ Offenlegungstag: 2. 1. 97

⑥ Int. Cl.⁸:
C 09 B 62/513
C 09 B 33/10
C 09 B 67/24
D 06 P 3/10
D 06 P 3/88
C 07 C 317/32
// D 06 P 3/14,3/24,
C 07 C 309/50,305/08

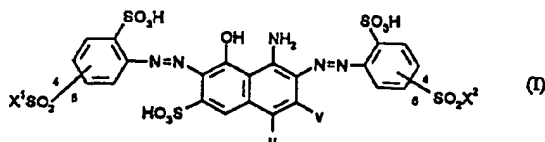
DE 195 23 245 A 1

⑦ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑧ Erfinder:
Jäger, Horst, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Wolff,
Joachim, Dr., 51519 Odenthal, DE; Hoppe, Manfred,
Dr., 51515 Kürten, DE

⑤4 Reaktivfarbstoffe, deren Herstellung und Verwendung

⑤7 Verbesserte Reaktivfarbstoffe entsprechen in Form der
freien Säure der Formel



worin
X¹ und X² gleich oder verschieden sind und unabhängig
voneinander für CH=CH₂, CH₂CH₂Y stehen,
Y einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Substi-
tuenten bedeutet.

DE 195 23 245 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

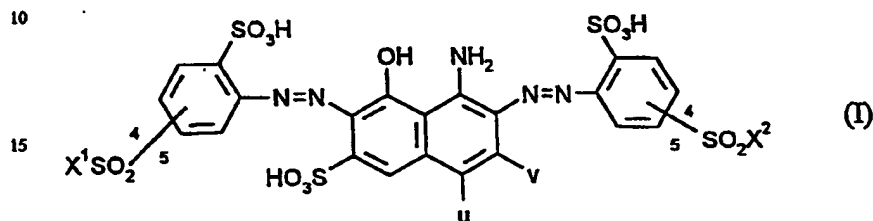
BUNDESDRUCKEREI 10. 96 602 001/471

7/29

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Reaktivfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung. Reaktivfarbstoffe, insbesondere Azoreaktivfarbstoffe, sind bereits seit langem bekannt. Aus EP-A-149 170 sind beispielsweise Disazofarbstoffe bekannt, bei denen eine Diazokomponente mit einer Sulfogruppe substituiert ist, während die andere nicht mit einer Sulfogruppe substituiert ist. Die bekannten Reaktivfarbstoffe weisen aber noch anwendungstechnische Nachteile auf, insbesondere im Hinblick auf die Lichtechtheit und Chlorechtheit.

Die vorliegende Erfindung betrifft Reaktivfarbstoffe, die in Form der freien Säure der Formel (I) entsprechen



20 worin

X¹ und X² gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für CH=CH₂

oder CH₂CH₂Y stehen,

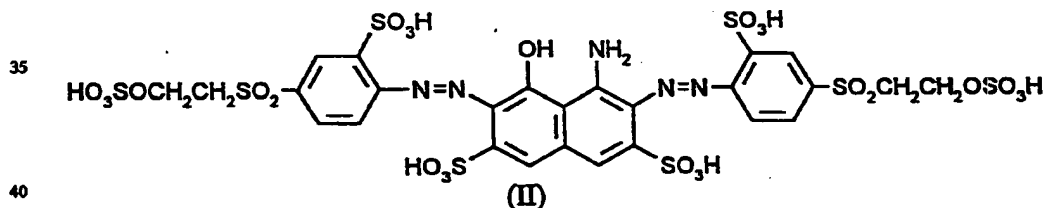
Y einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Substituenten bedeutet, wobei die Reste X¹SO₂— und X²SO₂— unabhängig voneinander in 5- oder 4-Stellung gebunden sind,

25 u und v verschieden voneinander sind und für Wasserstoff oder die Sulfogruppe stehen.

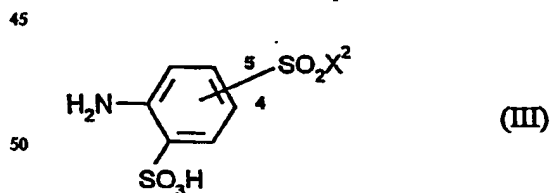
Beispiele für Substituenten Y sind Sulfato, Phosphato, Thiosulfato, Acetoxy, Benzoyloxy, Methylsulfonyloxy oder Chlor.

Im Rahmen der Formel (I) sind Farbstoffe bevorzugt, in denen X¹ und X² für CH=CH₂ oder CH₂CH₂OSO₃H stehen. Weiterhin bevorzugt sind Farbstoffe, in denen X¹ gleich X² und die SO₂X¹- bzw. SO₂X²-Gruppe in 3-Stellung steht und u für Wasserstoff und v für die Sulfogruppe steht.

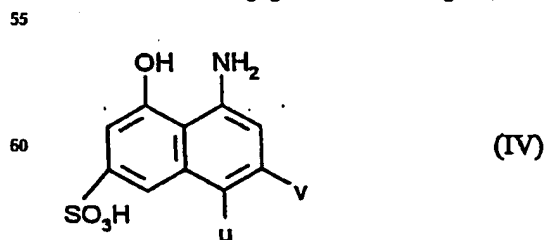
30 Ein besonders bevorzugter Farbstoff entspricht folgender Formel



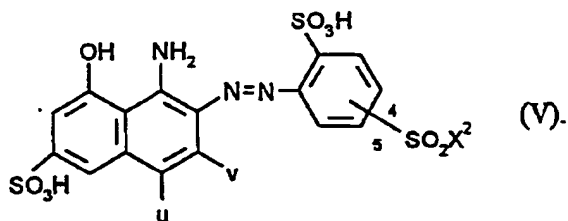
Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Reaktivfarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Diazokomponente der Formel



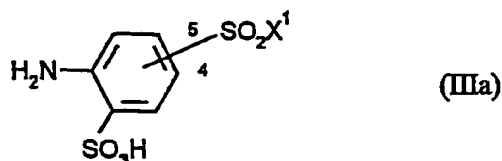
worin SO₂X² die angegebene Bedeutung hat, diazotiert und mit einer Kupplungskomponente der Formel



65 worin u und v die angegebene Bedeutung haben, im sauren Medium kuppelt, wobei der Monoazofarbstoff (v) entsteht



Anschließend wird eine Diazokomponente der Formel



worin SO_2X^1 die angegebene Bedeutung hat, diazotiert und im schwachsauren bis neutralen Medium mit dem Monoazofarbstoff (v) zu einem Farbstoff der Formel (I) gekuppelt.

Für den Fall, daß die Diazokomponenten (III) und (IIIa) identisch sind, besteht eine bevorzugte Verfahrensvariante darin, daß man zwei Mol (III bzw. IIIa) diazotiert und ein Mol Kupplungskomponente (IV) im sauren Medium (pH 0,5 bis 2) zusetzt, wobei zunächst die Kupplung o-ständig zur Aminogruppe und dann durch Anheben des pH auf 4 bis 6 die Kupplung o-ständig zur Hydroxylgruppe erfolgt.

Außerdem können Eliminierungsreaktionen an die Synthese angeschlossen werden. Beispielsweise kann man den Reaktivfarbstoff (I), in denen X^1 und X^2 für $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ stehen, mit Natronlauge behandeln, wobei die Sulfatoethylsulfonylreste in Vinylsulfonylreste übergehen. An diese lagert man Thioschwefelsäure, wobei Reaktivfarbstoffe (I) mit X^1 und X^2 gleich $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SSO}_3\text{H}$ -Reste entstehen.

Im folgenden sollen mögliche Ausgangsstoffe, die zur Herstellung der Reaktivfarbstoffe (I) verwendet werden können, einzeln genannt werden.

Diazokomponenten der Formeln (III) und (IIIa):

- 1-Amino-4- β -sulfatoethylsulfonyl-benzol-2-sulfonsäure
- 1-Amino-4-vinylsulfonyl-benzol-2-sulfonsäure
- 1-Amino-4- β -phosphatoethylsulfonyl-benzol-2-sulfonsäure
- 1-Amino-4- β -acetoxyethylsulfonyl-benzol-2-sulfonsäure
- 1-Amino-4- β -thiosulfatoethylsulfonyl-benzol-2-sulfonsäure
- 1-Amino-5- β -sulfatoethylsulfonyl-benzol-2-sulfonsäure
- 1-Amino-5-vinylsulfonyl-benzol-2-sulfonsäure
- 1-Amino-5- β -phosphatoethylsulfonyl-benzol-2-sulfonsäure.

Kupplungskomponenten der Formel (IV):

- 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure
- 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure.

Die Isolierung der nach den vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen Reaktivfarbstoffe erfolgt durch Eindampfen der neutralen wäßrigen Farbstofflösung, vorzugsweise bei mäßig erhöhter Temperatur und vermindertem Druck oder durch Sprühtrocknung. Die Farbstoffe können als Feststoffformierungen wie auch als konzentrierte Lösungen eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Farbstoffe als Granulat verwendet. Die Granulate der erfindungsgemäßen Farbstoffe können beispielsweise in folgenden Schritten erhalten werden:

Mischgranulierung

Dabei wird das Farbstoffpulver mit 15 bis 55% Wasser — bezogen auf das Gewicht des Pulvers — befeuchtet, anschließend in einem Mischgranulator das Granulat unter trocknenden Bedingungen gebildet und gegebenenfalls entstaubt, wobei das Entstaubungsmittel vorzugsweise als Aerosolgemisch auf das Granulat gesprüht wird.

Sprühgranulierung

Dabei wird die Synthese-Lösung oder -Suspension in einem fluidisierenden Sprühtrockner gleichzeitig getrocknet und granuliert.

Die Erfindung betrifft weiterhin feste Farbstoffpräparationen, insbesondere Farbstoffpulver oder Farbstoffgranulate, die 30 bis 95 Gew.-% eines Reaktivfarbstoffes der Formel (I), 5 bis 15 Gew.-% Wasser (Restfeuchte), enthalten, jeweils bezogen auf die Präparation. Daneben können sie noch weitere Zusätze wie anorganische Salze wie Alkalichloride oder Alkalisulfate, Dispergiermittel, Netzmittel, Entstaubungsmittel sowie weitere übliche Stellmittel enthalten.

Bevorzugte Feststoffpräparationen enthalten zusätzlich Puffersubstanzen, die beim Auflösen in der 20fachen Menge Wasser (bezogen auf das Gewicht der Feststoffpräparation) einen pH-Wert von 3,5 bis 7,5, insbesondere 4,5 bis 6,5, geben. Diese Puffersubstanzen werden vorzugsweise in Mengen von 3 bis 50, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, zugesetzt.

Wäßrige Reaktivfarbstofflösungen enthalten im allgemeinen 5 bis 50 Gew.-% eines Farbstoffes der Formel (I) (bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung).

Bevorzugte wäßrige Reaktivfarbstofflösungen enthalten zusätzlich Puffersubstanzen und weisen einen pH-Wert von 3,5 bis 7,5, insbesondere 4,5 bis 6,5, auf.

Diese Puffersubstanzen werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 50, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch, zugesetzt.

Die verwendeten Puffer sind inert gegenüber den Reaktivgruppen. Beispiele für Puffer sind: Natriumdihydrogenphosphat, Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumborat, Kaliumborat, Natriumoxalat, Kaliumoxalat und Natriumhydrogenphthalat. Diese Puffer können für sich allein oder in Mischung verwendet werden.

Die Reste SO_2X^1 und SO_2X^2 in Formel (I) sind faserreaktiv. Unter faserreaktiven Verbindungen sind solche zu verstehen, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose oder mit den Aminogruppen von natürlichen oder synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen.

Die erfindungsgemäßen Reaktivfarbstoffe der Formel (I) ergeben Färbungen mit guten Naß- und Lichtechtheiten. Besonders hervorzuheben ist es, daß die Farbstoffe eine gute Löslichkeit und Elektrolytlöslichkeit bei guten Auszieheigenschaften und hoher Farbstoff-Fixierung aufweisen, und daß sich die nicht fixierten Anteile leicht entfernen lassen.

Die erfindungsgemäßen Reaktivfarbstoffe der Formel (I) eignen sich zum Färben und Bedrucken von Hydroxyl- oder Amidgruppen enthaltenden Material, wie Textilfasern, Fäden und Geweben aus Wolle, Seide, synthetischen Polyamid und Polyurethanfasern und zum waschechten Färben und Bedrucken von Hydroxyl- oder Amidgruppen enthaltenden Materialien, wie Textilfasern, Fäden und Geweben aus Wolle, Seide, synthetischen Polyamid- und Polyurethanfasern und zum waschechten Färben und Bedrucken von nativer oder regenerierter Cellulose, wobei die Behandlung von Cellulosematerialien zweckmäßigerweise in Gegenwart säurebindender Mittel und gegebenenfalls durch Hitzewirkung nach den für Reaktivfarbstoffe bekannt gewordenen Verfahren erfolgt.

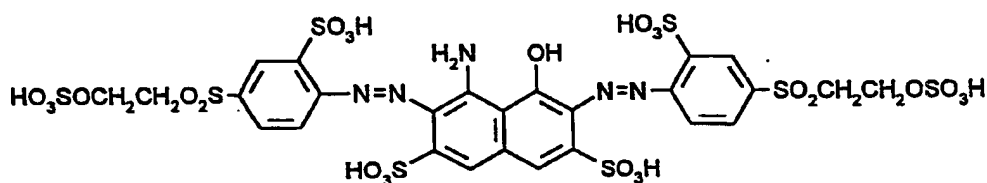
Die angegebenen Formeln sind die der entsprechenden freien Säuren. Die Farbstoffe werden im allgemeinen in Form der Alkalisalze, insbesondere der Na-Salze isoliert und zum Färben eingesetzt.

Beispiele

Beispiel 1

36,1 g 4-(β -Sulfoethylsulfonyl)anilin-2-sulfonsäure wurden in 500 ml Eiswasser verrührt und mit 28 ml 30%iger Salzsäure versetzt. Man gab dann tropfenweise 70 ml 10%ige Natriumnitritlösung zu und rührte solange bis nur noch ein geringer Nitritüberschuß zu erkennen war. Dieser wurde dann mit Amidosulfonsäure zerstört.

In diese Lösung gab man 15,9 g 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (H-Säure) und rührte solange im sauren Medium, bis sich keine H-Säure mehr nachweisen ließ. Anschließend stellte man mit Natriumhydrogencarbonat den pH auf 5 bis 6. Der Farbstoff wurde gegebenenfalls nach Aufkonzentrierung der Reaktionslösung durch Durchpermeation sprühtrocknet. Man erhielt ein schwarzes Farbstoffpulver, das sich leicht in Wasser mit schwarzer Farbe löste. In Form der freien Säure entsprach der Farbstoff der Formel

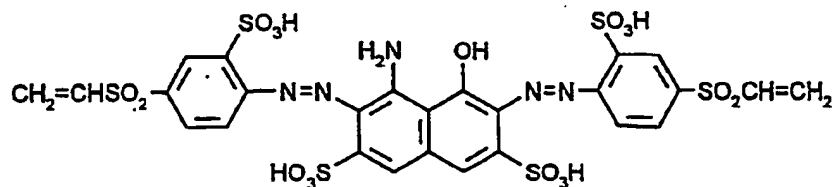


Nach den in der Technik für Vinylsulfonreaktivfarbstoffe üblichen Färbe- und Druckverfahren erhält man damit auf Baumwolle marineblaue bis schwarze Farbtöne mit guten Allgemeinverhalten, insbesondere Lichtechtheit.

Beispiel 2

Die Lösung des nach Beispiel 1 erhaltenen Farbstoffs wurde bei 20°C mit 10%iger Natronlauge auf pH 10 gestellt und eine halbe Stunde gerührt. Anschließend gab man verdünnte Salzsäure bis zu einem pH von 5 zu und isolierte den Farbstoff nach den Angaben von Beispiel 1.

Man erhielt ein schwarzes Farbstoffpulver, das sich leicht in Wasser mit marineblauer Farbe löste. In Form der freien Säure entspricht der Farbstoff der Formel



Er färbte Baumwolle je nach Einsatz in marineblauen bis schwarzen Farbtönen.
Nach den in Beispiel 1 angegebenen Verfahren wurden weitere wertvolle Reaktivfarbstoffe hergestellt, indem man die nachfolgend in Spalte 2 und 3 angegebenen Diazo- und Kupplungskomponente verwendete. In der letzten Spalte sind die damit auf Baumwolle erzielten Farbtöne angegeben.

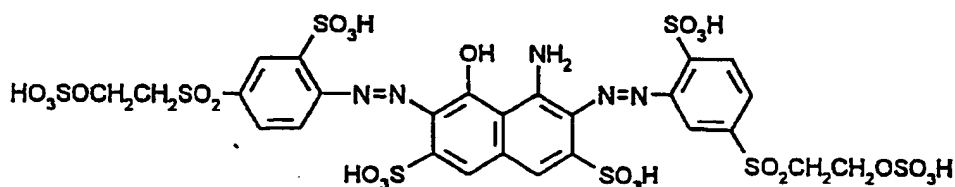
Bei- spiel	Diazokomponente	Kupplungskomponente	Farbton .
3	1-Amino-5-β-sulfatoethylsulfonyl- benzol-2-sulfonsäure	1-Amino-8-hydroxynaphthalin- 3,6-disulfonsäure	marineblau
4	1-Amino-4-β-phosphatoethyl- sulfonyl-benzol-2-sulfonsäure	"	"
5	1-Amino-4-β-acetoxyethylsulfonyl- benzol-2-sulfonsäure	"	"
6	1-Amino-4-β-sulfatoethylsulfonyl- benzol-2-sulfonsäure	1-Amino-8-hydroxynaphthalin- 4,6-disulfonsäure	rotschig marineblau
7	1-Amino-5-β-sulfatoethylsulfonyl- benzol-2-sulfonsäure	"	"

Beispiel 8

36,1 g 5-(β-Sulfatoethylsulfonyl)anilin-2-sulfonsäure wurden in 500 ml Eiswasser verrührt und mit 28 ml 30%iger Salzsäure versetzt. Man gab dann tropfenweise 70 ml 10%ige Natriumnitritlösung zu und rührte solange bis nur noch ein geringer Nitritüberschuß zu erkennen ist. Dieser wurde dann mit Amidosulfonsäure zerstört.

Zu dieser Diazotierung gab man dann 31,8 H-Säure und rührte mehrere Stunden in saurem Medium. Anschließend wurde die nach den Angaben von Beispiel 1 aus 36,1 g 4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)anilin-2-sulfonsäure bereitete Diazotierung zugesetzt, bei einem pH von 5 bis 6. Nach beendeter Kupplung wurde die Lösung des Farbstoffs durch Druckpermeation aufkonzentriert und sprühtrocknet.

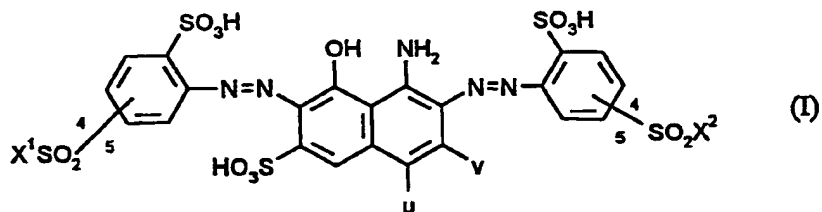
Man erhielt ein schwarzes leicht in Wasser mit marineblauer Farbe lösliches Pulver. In Form der freien Säure entspricht der Farbstoff der Formel



Er färbte Baumwolle je nach Einsatz in marineblauen bis schwarzen Tönen.

Patentsprüche

1. Reaktivfarbstoffe, die in Form der freien Säure der Formel (I) entsprechen



worin

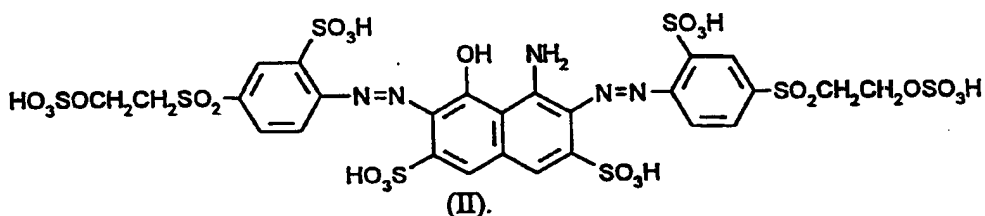
X^1 und X^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für $\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ stehen, Y einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Substituenten bedeutet, wobei die Reste X^1SO_2- und X^2SO_2- unabhängig voneinander in 5- oder 4-Stellung gebunden sind,

u und v verschieden voneinander sind und für Wasserstoff oder die Sulfogruppe stehen.

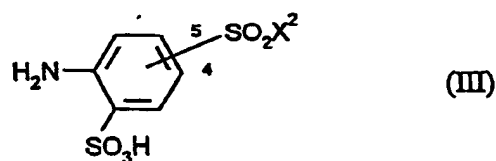
2. Reaktivfarbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X^1 und X^2 unabhängig voneinander für $\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ stehen.

3. Reaktivfarbstoffe gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X^1 gleich X^2 und die SO_2X^1 - bzw. SO_2X^2 -Gruppe in 4-Stellung steht und u für Wasserstoff und v für die Sulfogruppe steht.

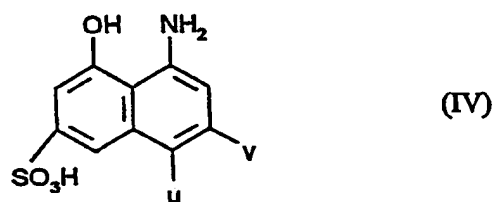
4. Reaktivfarbstoff gemäß wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er in Form der freien Säure folgender Formel (II) entspricht



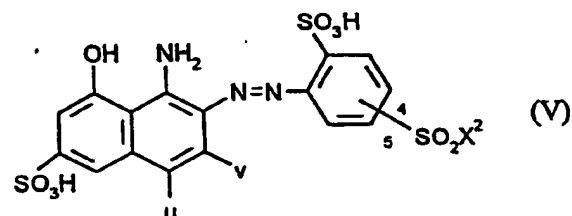
5. Verfahren zur Herstellung von Reaktivfarbstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man



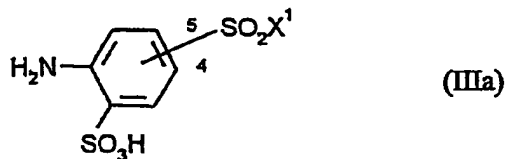
worin SO_2X^2 die angegebene Bedeutung hat, diazotiert und mit einer Kupplungskomponente der Formel



worin u und v die angegebene Bedeutung haben, im sauren Medium kuppelt, wobei der Monoazofarbstoff (v) entsteht

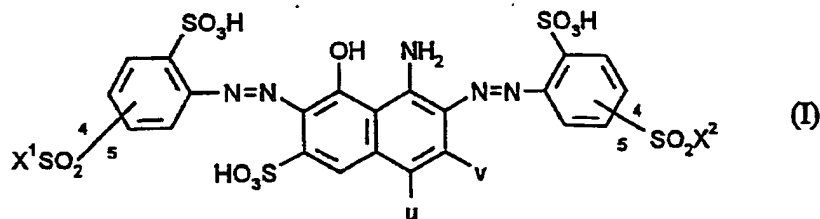


und anschließend mit einer diazotierten Diazokomponente der Formel



worin SO_2X^1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, kuppelt.

6. Feste Farbstoffpräparation enthaltend, bezogen auf die gesamte Präparation, 30 bis 95 Gew.-% eines Reaktivfarbstoffes der Formel (I)



worin

X^1 und X^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für $\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ stehen, Y einen unter alkalischen Bedingungen abspaltbaren Substituenten bedeutet, wobei die Reste X^1SO_2- und X^2SO_2- unabhängig voneinander in 5- oder 4-Stellung gebunden sind,

u und v verschieden voneinander sind und für Wasserstoff oder die Sulfogruppe stehen,

eine Puffersubstanz, die beim Auflösen in der 20fachen Menge Wasser, bezogen auf das Gewicht der Feststoffpräparation, einen pH-Wert von 3,5 bis 7,5 ergibt, 5 bis 15 Gew.-% Wasser sowie weitere übliche Zusatzmittel.

7. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Hydroxyl- oder Amidgruppen enthaltenden Materialien, insbesondere Textilfasern, mit einem Reaktivfarbstoff, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reaktivfarbstoff gemäß Anspruch 1 verwendet wird.

- Leerseite -